

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329463  
(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
C04B 35/50  
G11B 5/127  
G11B 5/60

(21)Application number : 05-123830

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 26.05.1993

(72)Inventor : TOMIJIMA HIROSHI  
YAMADA NOBUYUKI

## (54) NON-MAGNETIC SUBSTRATE MATERIAL FOR MAGNETIC HEAD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a non-magnetic substrate material for magnetic head having a thermal expansion coefficient of as high as  $\geq 150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  by using a sintered material composed of respective specific amounts of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoO.

CONSTITUTION: The non-magnetic substrate material for magnetic head is a sintered material composed of 5–50mol% (in terms of LaO<sub>3</sub>/2) of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 50–95mol% of CoO. The material has two-phase structure consisting of a rock salt-phase Co and perovskite phase LaCoO<sub>3</sub> and the maximum thermal expansion coefficient ( $228 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) is attained by the perovskite structure LaCoO<sub>3</sub> (50mol% LaO<sub>3</sub>/2 50mol% CoO). Perovskite LaCoO<sub>3</sub> has extremely large crystal grain size and accordingly has high content of defects such as void. The non-magnetic substrate material of this invention has improved micro-texture and practical thermal expansion coefficient ( $110\text{--}200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	24.06.1996
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2880044
[Date of registration]	29.01.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	29.01.2002

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>C04B 35/00  
35/50  
G11B 5/127  
5/60

識別記号

J 8924-4G  
F 7303-5D  
B 9197-5D

F I

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-123830

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 富島 浩

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 山田 信行

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

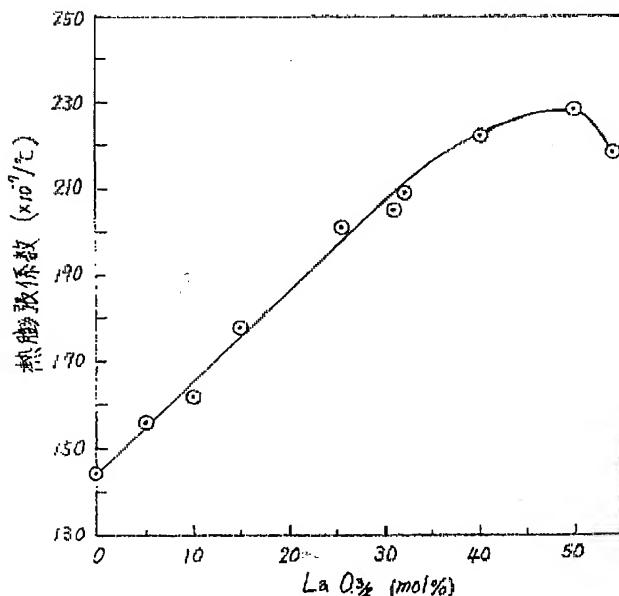
(74) 代理人 弁理士 大場 充

## (54) 【発明の名称】磁気ヘッド用非磁性基板材料

## (57) 【要約】

【目的】  $150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  以上の高い熱膨張係数を有する磁気ヘッド用非磁性基板材を提供することにある。

【構成】  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  系はペロブスカイト型構造の  $\text{La}_2\text{O}_3$  相と岩塩型構造の  $\text{CoO}$  相の 2 相から構成され、各相の生成量は  $\text{La}_2\text{O}_3$  の組成量により制御することが可能で、これに伴い高熱膨張係数が得られるのみならず、 $150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  から  $230 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  付近までに亘る広範囲な熱膨張係数を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料が得られること可能としたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 5~50mol%、  $\text{CoO}$  が 5~95mol% よりなる焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項2】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 5~50mol%、  $\text{CoO}$  が 5~95mol% よりなり、焼結体の結晶相がペロブスカイト型構造を有する  $\text{LaCoO}_3$  相と岩塩型構造を有する  $\text{CoO}$  相から構成されていることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項3】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 20~45mol%、  $\text{CaO}$  が 20mol%、 残部  $\text{CoO}$  から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項4】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 30~45mol%、  $\text{CaO}$  が 20mol%、  $\text{CoO}$  が 50mol% よりなり、ペロブスカイト型構造を有する  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) で表示される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項5】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 20~45mol%、  $\text{SrO}$  が 15mol%、 残部  $\text{CoO}$  から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項6】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 35~45mol%、  $\text{SrO}$  が 15mol%、  $\text{CoO}$  が 50mol% よりなり、ペロブスカイト型構造を有する  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) で表示される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項7】 請求項1及び4記載の基板材料と岩塩型構造を有する酸化物  $\text{CoNiO}_2$  を複合させた酸化物から成ることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項8】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 5~45mol%、  $\text{NiO}$  が 23~47.5mol%、  $\text{CoO}$  が 27.5~50mol% よりなる焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項9】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 4~36mol%、  $\text{CaO}$  が 9mol%、  $\text{NiO}$  が 45mol%、  $\text{CoO}$  が 50mol% よりなる焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項10】  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{LaO}_{3/2}$  換算で 5~45mol%、  $\text{CoO}$  が 45mol%、  $\text{CaO}$  が 45mol%、  $\text{TiO}_2$  が 5~45mol% よりなり、結晶相がペロブスカイト型構造を有する  $\text{LaCoO}_3$  相及び  $\text{CaTiO}_3$  の2相構造で構成される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気ディスク用磁気ヘッド、VTR用磁気ヘッド等に用いられる非磁性の基板材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 磁気ディスク装置、VTR等に組込まれる磁気ヘッドとして、基板材料(コア材料)の表面にセンダスト(Fe-Al-Si)磁性合金、アモルファス磁性合金等の磁性薄膜を形成した薄膜磁気ヘッドが広く用いられている。かかる薄膜磁気ヘッドにおいては、基板材料の熱膨

張係数が磁性薄膜の熱膨張係数と近似していることが必要とされている。両者の熱膨張係数の差が大きいと、温度変化によって両材料の接合界面に応力が生じ、亀裂や膜剥離を発生させたり、磁気特性を低下させたりする恐れがある。薄膜材料としては磁気特性に優れたコバルト(Co)系アモルファス合金の利用が進められており、この合金の熱膨張係数は  $100 \sim 120 \times 10^{-7} / \text{°C}$  である。また、センダスト(Fe-Al-Si)合金の熱膨張係数は使用温度によって異なるが、 $120 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上であり、特にセンダストは熱的に安定であるため高い温度でガラスボンディング(ガラス接合)する工程があり、この際の熱膨張係数は  $150 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上に達すると言われている。従って基板材料としてもこれらに対応可能な熱膨張係数を有する材料が必要とされる。熱膨張係数が大きい酸化物は  $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MgO}$  等で代表される岩塩型構造を有する酸化物で、熱膨張係数は  $130 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上であり、特に  $\text{NiO}$  酸化物は  $147 \times 10^{-7} / \text{°C}$  と最も大きい。磁気ヘッド用基板材料としては、同一成分系で熱膨張係数が適当な範囲をもって調整可能なことが望ましく、例えば特開昭62-95810号公報において  $\text{NiO-TiO}_2$  系基板材料が熱膨張係数の小さい  $\text{TiO}_2$  量により熱膨張係数  $85 \sim 130 \times 10^{-7} / \text{°C}$  なる範囲で調整可能なことが示されている。熱膨張係数が  $100 \sim 140 \times 10^{-7} / \text{°C}$  を有する基板材料は岩塩相を主相とする上記方法で得ることができるが、熱膨張係数  $140 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上、特に  $150 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上を有する磁気ヘッド用基板材料の開発例はほとんど無いに等しく、僅か、特開昭62-137709号公報において  $\text{NiO-MgO-MnO}$  系で熱膨張係数  $130 \sim 154 \times 10^{-7} / \text{°C}$  が得られることが示されている程度である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 以上、述べたように熱膨張係数が  $150 \times 10^{-7} / \text{°C}$  以上を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料は皆無に等しく、かつ、同一成分系の酸化物で熱膨張係数を  $110 \sim 200 \times 10^{-7} / \text{°C}$  の広範囲に渡って調整することは非常に困難である。一般に磁性薄膜はその熱膨張係数が測定困難であり、優れた磁気特性を得るために熱膨張係数の値が種々異なる基板上にスパッタ等により成膜して検討する方法が取られる。このためなるべく同一組成系の基板材料で熱膨張係数が調整可能なことが望ましい。本発明は上記問題点を解決した磁気ヘッド用非磁性基板材料を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 セラミックサイエンスシリーズ6、「セラミックスと熱」(中村哲郎著、技報堂出版、1985)48~53頁において、熱膨張係数と化合物の融点との相関関係について説明があり、それによると岩塩型構造、ペロブスカイト型構造などの化合物は  $\beta \times M_p - 0.027$  ( $\beta$  は熱膨張係数、 $M_p$  は融点°C) なる Uitert の経験則にはほぼ一致する。そこでこの経験則を用いてペロブスカイト型構造を含む酸化物、 $\text{ABO}_3$  型の熱膨張係数の大きさについて予測を行い、 $\text{CaSiO}_3$  と  $\text{LaCoO}_3$  の2種の酸化物

を摘出した。 $\text{CaSiO}_3$ は $M_p \sim 1540^\circ\text{C}$ 、 $\text{LaCoO}_3$ は $M_p \sim 1480^\circ\text{C}$ で、予想される $\beta$ の大きさは、それぞれ $175 \times 10^{-7}/\text{°C}$ と $182 \times 10^{-7}/\text{°C}$ である。融点が $1500^\circ\text{C}$ 近傍の酸化物を選んだ理由は基板材料としての熱的安定性を考慮し、かつ融点が低くなるとボイド、ポア(気孔)の少ない焼結体を作製することが難しくなることによる。上記2種の酸化物を調合し、焼結体を作製し、熱膨張係数を求めたところ、 $\text{CaSiO}_3$ は $113 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 、 $\text{LaCoO}_3$ は $230 \times 10^{-7}/\text{°C}$ が得られ、上記経験則を基にし、非常に大きな熱膨張係数を有する $\text{LaCoO}_3$ なるペロブスカイト型酸化物を見出した。これにより $\text{LaCoO}_3$ の構成成分である $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 系についてさらに詳細に検討を進めた。図1は、 $\text{La}_{0.5}-\text{CoO}$ ( $\text{La}_2\text{O}_3$ を $\text{La}_{0.5}$ にモル換算)系の熱膨張係数についてその組成依存性を示したものである。熱膨張係数は $\text{La}_{0.5}$ 量の増加と共に大きくなり、 $\text{La}_{0.5}:5\text{mol}\%$ で $153 \times 10^{-7}/\text{°C}$ を示し、 $150 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 以上が得られる。ペロブスカイト構造の $\text{LaCoO}_3$ 単相となる組成付近 $\text{La}_{0.5}$ 量 $50\text{mol}\%$ で最大を示し、 $228 \times 10^{-7}/\text{°C}$ が得られ、さらに $\text{La}_{0.5}$ 量が増すと減少する。 $\text{La}_{0.5}-\text{CoO}$ 系においては $\text{La}_{0.5}:50\text{mol}\%$ がほぼ固溶限界で、 $50\text{mol}\%$ を越えると $\text{La}_2\text{O}_3$ が残留し、母相の $\text{LaCoO}_3$ 相との熱膨張の差が非常に大きくなり、焼結過程で多数のクラックや欠けが生じ基板として製造不能となる。 $\text{La}_{0.5}-\text{CoO}$ 系の結晶構造相は岩塩型構造の $\text{CoO}$ 相とペロブスカイト型構造の $\text{LaCoO}_3$ 相から構成され、 $\text{La}_{0.5}$ 量が増加して行くと、 $\text{LaCoO}_3$ 相の生成量が増え、 $\text{La}_{0.5}:45 \sim 50\text{mol}\%$ 付近で最大となる。 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 系において熱膨張係数が $150 \sim 228 \times 10^{-7}/\text{°C}$ が得られるが、さらに $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{NiO}$ を加えて3元系とすることによって熱膨張係数を大幅に調整出来ることを見出した。すなわち、 $\text{La}_2\text{O}_3$ は $\text{La}_{0.5}$ 換算で $20 \sim 45\text{mol}\%$ 、 $\text{CaO} \sim 20\text{mol}\%$ 、残部 $\text{CoO}$ からなる $\text{La}_{0.5}-\text{CaO}-\text{CoO}$ 系と $\text{La}_2\text{O}_3$ は $\text{La}_{0.5}$ 換算で $20 \sim 45\text{mol}\%$ 、 $\text{SrO} \sim 15\text{mol}\%$ 、残部 $\text{CoO}$ からなる $\text{La}_{0.5}-\text{SrO}-\text{CoO}$ 系である。 $\text{La}_{0.5}-\text{CaO}-\text{CoO}$ 系においては、 $\text{CaO}$ が $5\text{mol}\%$ より少ないと熱膨張係数の低下量が小さいため熱膨張係数の調整に効果がない。 $\text{CaO}$ 量の増加と共に熱膨張係数は減少して行くが、 $20\text{mol}\%$ を越えると焼結体の中に未反応の $\text{CaO}$ が残留し、時間の経過と共に空気中の水分と反応し、ついには粉々に碎ける減少がみられた。 $\text{La}_{0.5}$ を $20\text{mol}\%$ 以上としたのは、 $\text{CaO}$ は $\text{LaCoO}_3$ と固溶し、 $20\text{mol}\%$ より少ないとペロブスカイト相 $\text{LaCoO}_3$ の生成量が少なくなるため、 $\text{CaO}$ の一部が未反応として残留し、水に対する安定性が劣化する。このため $\text{La}_{0.5}$ は最低 $20\text{mol}\%$ 必要とする。 $\text{La}_{0.5}$ が $45\text{mol}\%$ を越えると今度は $\text{La}_2\text{O}_3$ が未反応として一部残留し、水分に対する安定性が悪く、かつ焼結割れが生ずる。 $\text{CoO}$ は少なくとも $\text{La}_{0.5}$ 量と同等量を必要とし、 $\text{La}_{0.5}$ 量が $\text{CoO}$ 量より多いと水分に対する安定性、焼結割れが生ずる。 $\text{La}_{0.5}:45\text{mol}\%$ に対し、 $\text{CoO}$ 量は $45\text{mol}\%$ 必要とするが、好ましい $\text{CoO}$ の範囲は $50 \sim 75\text{mol}\%$ にあり、 $75\text{mol}\%$ は $\text{La}_{0.5}$ 、 $\text{CaO}$ の下限量に対応する。 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{CoO}$ 系においては、 $\text{SrO}$ が $2\text{mol}\%$ よ

り少ないと熱膨張係数の調整効果が小さい。熱膨張係数は $\text{SrO}$ 量の増加と共に急激に減少し、 $\text{SrO} 15\text{mol}\%$ で熱膨張係数はほぼ一定となる。従って、 $15\text{mol}\%$ を越える量は焼結体、水分に対する安定性を考えると意味がない。 $\text{La}_{0.5}$ 量に関しては $\text{La}_{0.5}-\text{CaO}-\text{CoO}$ 系と全く同じ理由によるものである。次に $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$ 系について述べる。前述した $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ はイオン半径が大きく、 $\text{La}$ イオンと同程度であるため、 $\text{LaCoO}_3$ の $\text{La}$ と置換して固溶する。 $\text{NiO}$ の場合は $\text{Ni}$ イオン半径が小さく、 $\text{Co}$ イオンと同程度であるため、 $\text{LaCoO}_3$ の $\text{Co}$ と置換して固溶する。従って、ペロブスカイト型構造をとる化合物としては $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ で表わすことができ、熱膨張係数は $\text{NiO}$ 量 $X$ の増加と共に減少し、 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ なる組成で $160 \times 10^{-7}/\text{°C}$ まで減少する。しかし $\text{NiO}$ 量が増すにしたがい、焼結体にクラックが発生する頻度が多くなり、 $X=1$ である $\text{LaNiO}_3$ は焼結温度を種々変えて焼結したがすべて焼結体に多数のクラックが発生した。これは $\text{Ni}$ イオンは2価イオン状態であり、3価イオン状態になりにくいためによるものと思われる。このような $\text{Ni}$ イオンの振舞いを利用すべく、2価イオンが安定状態にある $\text{NiCoO}_2$ なる岩塩相との複合を見出した。すなわち、 $\text{LaCoO}_3-\text{CoNiO}_2$ 系、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3-\text{CoNiO}_2$ 系であり、岩塩相 $\text{CoNiO}_2$ の熱膨張係数は $147 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であることから、実用的には $150 \times 10^{-7}/\text{°C}$ から $200 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 程度と考えると、これを成分量で限定すると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ は $\text{La}_{0.5}$ 換算で $5 \sim 45\text{mol}\%$ 、 $\text{NiO}$ は $23 \sim 47.5\text{mol}\%$ 、 $\text{CoO}$ は $27.5 \sim 50\text{mol}\%$ となる。 $\text{La}_{0.5}$ 換算で $5 \sim 45\text{mol}\%$ としたのは、 $5\text{mol}\%$ を下まわると熱膨張係数 $150 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 以上を定常的に得るのが困難となり、また最大量を $45\text{mol}\%$ としたのは、クラックのない焼結体を安定して得るには $\text{CoO}$ 量が最低 $10\text{mol}\%$ 必要とすることから要請されるものである。 $\text{NiO}$ の下限 $23\text{mol}\%$ は実用的な熱膨張係数を得るために設定されたもので、これより $\text{NiO}$ 量が減少すると、 $\text{La}_{0.5}-\text{CoO}$ 系に近づくため大きな熱膨張係数が得られる。 $\text{NiO}$ の上限 $47.5\text{mol}\%$ は $\text{La}$ を含む組成系が最大 $10\text{mol}\%$ 必要とすることから設定される量であるが、 $\text{NiO}$ が $50\text{mol}\%$ 以上含むと焼結体にクラックが発生する確立が多くなる。 $\text{CoO}$ 量は $\text{La}_{0.5}$ と $\text{NiO}$ 量を加えたものの残部となる。また、岩塩相 $\text{CoNiO}_2$ は $\text{CoO}$ と $\text{NiO}$ が $1:1$ であるが、この比率を変えた $\text{Co}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 系との複合体、あるいは $\text{CaO}-\text{La}_{2-x}\text{CoO}_3$ 系、 $\text{SrO}-\text{La}_{2-x}\text{CoO}_3$ 系との複合体にも適用可能である。 $\text{CaO}-\text{La}_{2-x}\text{CoO}_3$ 系と $\text{CoNiO}_2$ との複合体にて1例すると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ は $\text{La}_{0.5}$ 換算で $4 \sim 36\text{mol}\%$ 、 $\text{CaO}$ が $1 \sim 9\text{mol}\%$ 、 $\text{CoO}$ が $50\text{mol}\%$ 、 $\text{NiO} 5 \sim 45\text{mol}\%$ で熱膨張係数 $150 \sim 180 \times 10^{-7}/\text{°C}$ が得られる。これについては実施例4で述べる。さらに熱膨張係数の制御法として $\text{LaCoO}_3$ と同じペロブスカイト型構造をもつチタン酸カルシウム $\text{CaTiO}_3$ との複合体を見出した。 $\text{LaCoO}_3-\text{CaTiO}_3$ 系において、空気中にて焼結したものは $\text{CaTiO}_3 10 \sim 90\text{mol}\%$ 、残部 $\text{LaCoO}_3$ の範囲で熱膨張係数を約 $226 \sim 125 \times 10^{-7}/\text{°C}$ の範囲で調整が可能である。他方、窒素雰囲気中で焼結を行うと熱膨張係数を約

165~110×10<sup>-7</sup>/℃に調整できる。CaCo<sub>0.5</sub>は窒素中で焼結を行なったものは熱膨張係数の測定において変態点があり、温度に対する伸び量が直線とならず、そのため見掛け上の熱膨張係数は187×10<sup>-7</sup>/℃と小さくなる。しかし、CaTiO<sub>3</sub>を10mol%以上加えると改善され、温度に対する伸び量がほぼ直線的に変化するようになる。熱膨張係数はCaTiO<sub>3</sub>量の増加と共に減少し、90mol%CaTiO<sub>3</sub>で約110×10<sup>-7</sup>/℃が得られ、90mol%を越えるとCaTiO<sub>3</sub>の熱膨張係数と同程度となって変化しなくなる。CaTiO<sub>3</sub> 10~90mol%，残部LaCo<sub>0.5</sub>を組成量に分解すると、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はLa<sub>0.5</sub>換算で5~45mol%，Co05~45mol%，Ca05~45mol%，TiO<sub>2</sub> 5~45mol%となる。

## 【0005】

【作用】磁気ヘッド用基板材料は熱膨張係数が150×10<sup>-7</sup>/℃以上を有するものが望まれつつも、岩塩型酸化物で高々150×10<sup>-7</sup>/℃前後が得られるにすぎなかつた。本発明は図1に示したようにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO系(図1ではモル換算が容易なLa<sub>0.5</sub>-CoO系で示した)を見出し、熱膨張係数が150×10<sup>-7</sup>/℃以上、228×10<sup>-7</sup>/℃まで広範囲に渡って得られることを明らかにした。本系材料は岩塩相CoOとペロブスカイト相LaCo<sub>0.5</sub>の2相構造からなり、ペロブスカイト型構造のLaCoO<sub>3</sub>(50mol%La<sub>0.5</sub>·50mol%CoO)において熱膨張係数の最高値228×10<sup>-7</sup>/℃が得られる。ペロブスカイトLaCo<sub>0.5</sub>は結晶粒が非常に大きく、そのためボイド等の欠陥も多い。そこで本発明はこれらミクロ組織の改善と実用上の熱膨張係数/110~200×10<sup>-7</sup>/℃を得るべく第3成分を見出したものである。

## 【0006】

## 【実施例】

(実施例1)原料は市販の量産品La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物、Co酸化物はCoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>またはCoO+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を使用した。成分比はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はモル換算が容易であるLa<sub>0.5</sub>換算とし、これを0~57mol%，残CoOとした。総量200gとして秤量し、湿式ボールミルで24時間混合後、乾燥し、大気中にて900℃×1時間仮焼結を行つた。仮焼粉を純水を用いた湿式ボールミルで24時間粉碎した後、95℃で乾燥した。これをポリビニルアルコール(PVA)10%水溶液で造粒し、次いで1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、33×40×10mmの成形体を作製した。これら成形体を空気気流中にて1250℃×6時間焼結し、さらに1250℃、1時間、1500気圧の条件で熱間静水圧プレス(HIP)処理を施した。焼結体より適当な寸法にて試料を切り出し、熱膨張係数、X線回折を測定した。熱膨張係数は熱膨張計により室温から600℃まで測定し、室温~600℃間の値とした。X線回折はCuK $\alpha$ 線、回折角2θ=20~90度の範囲で測定し、生成相の同定を行つた。La<sub>0.5</sub>量による熱膨張係数の変化は図1に示した。なお、54mol%La<sub>0.5</sub>~46mol%CoOと57mol%La01/2-43mol%CoOは焼結体にひび割れが発生し、特に後者の焼結体は細かいひび割れ状態であり、測定用試料が作製できなかつた。5~50mol%La<sub>0.5</sub>においてX線回線からCoOとL

aCo<sub>0.5</sub>の2相構造となつておらず、La<sub>0.5</sub>量増加と共にLaCo<sub>0.5</sub>相の生成量が増大して行くことが確認された。

(実施例2)La<sub>0.5</sub>-CaO-CoO系及びLa<sub>0.5</sub>-SrO-CoO系においても原料は実施例1と同様La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co酸化物を、CaOとSrOは炭酸塩CaCO<sub>3</sub>とSrCO<sub>3</sub>を使用した。試料の製造工程は実施例1と同じである。プレス成形体は1250℃、6時間、空気気流中にて1次焼結後、1200℃、1時間、1500気圧でHIP処理して焼結体とした。焼結体から適当な寸法で測定試料を切り出し、熱膨張係数とX線回折の測定を行つた。La<sub>0.5</sub>-CaO-CoO系の成分量による熱膨張係数の変化を図2、図3に、同じくLa<sub>0.5</sub>-SrO-CoO系について図4、図5に示す。また、X線回折の結果La<sub>0.5</sub>-CaO-CoO系はペロブスカイト型のLa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>と岩塩型のCoOから成り、La<sub>0.5</sub>-SrO-CoO系の同じくLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>相とCoO相から成り、CaO、SrO量が増すにつれてXの値が増加する。

(実施例3)原料はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co酸化物、NiOを使用し、表1、2に示す組成にて実施例1と同じ製造工程で行った。プレス成形体は1400℃、6時間、空気気流中にて1次焼結後、12

20 50℃、1時間、1500気圧でHIP処理して焼結体とした。焼結体の表面を軽く研磨し、クラックの有無を確認した後、熱膨張測定用の試料を切り出した。表中、試料番号8から17までが本発明の最も実用的な範囲のもので、これら以外の試料番号のものは参考例として検討したものである。試料番号1~5のペロブスカイト型構造のLaCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(LaCoO<sub>3</sub>-LaNiO<sub>3</sub>の複合体)系はいずれも焼結体にクラックが発生し、NiO量の増加と共にクラックの数が増し、熱膨張係数の測定試料を供し得ない状況となる。これに対し岩塩型構造のCoNiO<sub>2</sub>との複合体、特に試料番号

30 12~16は全く焼結体にクラックが発生せず、基板材料として供し得るものである。試料番号17はCoOとNiOの比が1対1であるCoNiO<sub>2</sub>以外の比率のものも使用可能であることを示す例で、この時NiOが複合体の総量で50mol%を越えると焼結体にクラックが発生する例である。図6は試料番号3、6~13及び表1、2に示さなかつた5組成のものを含めてまとめたもので、CoNiO<sub>2</sub>量に対する熱膨張係数の変化を示した。

(実施例4)CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO系と岩塩型構造のCoNiO<sub>2</sub>との複合体について、熱膨張係数が150~180×10<sup>-7</sup>/℃を得ることを目的に行つた。CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO系では熱膨張係数が180×10<sup>-7</sup>/℃を有する組成は、図2からわかるようにCa010mol%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はLa<sub>0.5</sub>換算で40mol%、CoOは残部50mol%であり、CaOはLa<sub>0.5</sub>と置換して固溶することから、この組成はLa<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>と表示される。原料はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co酸化物、NiO及びCaOは炭酸塩CaCO<sub>3</sub>を使用し、各々所定量を秤量し、実施例3と同様にして焼結体を作製し、熱膨張係数を測定した。その結果を図7に示す。これから90mol%(La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>)~10mol%(CoNiO<sub>2</sub>)から10mol%(La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>)~90mol%(CoNiO<sub>2</sub>)の範囲で熱膨張係数150~180×10<sup>-7</sup>/℃が得られることがわかる。これは

本系の他の組成量及びSr<sub>0</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO系とCoNiO<sub>2</sub>との複合体が可能であり、所望する熱膨張係数により選択される。

(実施例5) (100-X)mol%LaCoO<sub>3</sub>-Xmol%CaTiO<sub>3</sub>系においてX=10~100mol%(100mol%はCaTiO<sub>3</sub>単体)の範囲で、10mol%毎に変化させて焼結体を作製した。原料はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co酸化物、TiO<sub>2</sub>、CaOとして炭酸塩CaCO<sub>3</sub>を使用した。50mol%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,-50mol%CoOからなるLaCoO<sub>3</sub>と50mol%CaO-50mol%TiO<sub>2</sub>からなるCaTiO<sub>3</sub>をそれぞれ1.5Kgとなるよう各組成を秤量し、純水を用いた湿式ボールミルで24時間混合後、乾燥し、900°C大気中で1時間仮焼結した。これら仮焼結粉を再び純水を用いた湿式ボールミルで24時間粉碎後、乾燥し、LaCoO<sub>3</sub>とCaTiO<sub>3</sub>の仮焼結粉碎粉をあらかじめ作製した。(100-X)LaCoO<sub>3</sub>-XCaTiO<sub>3</sub>系のmol%に対応する重量を各々総量250mol%になるように秤量し、純水を用いた湿式ボールミルで24時間混合し、乾燥後PVA10%水溶液で造粒し、実施例1と同様に33×40×10mmのプレス成形体とした。これら成形体を1250°C、6時間、空気気流中及

び窒素気流中の2種の雰囲気で1次焼結し、さらに1250°C、1時間、1500気圧でHIP処理し、焼結体とした。焼結体より適当な寸法で測定用試料を切り出し、X線回折と熱膨張係数の測定を行った。X線回折の結果、結晶相はペロブスカイト相LaCoO<sub>3</sub>とCaTiO<sub>3</sub>の2相から構成されていることを確認した。図8に熱膨張係数のCaTiO<sub>3</sub>量による変化を示す。LaCoO<sub>3</sub>(X=0)は空気中焼結と窒素中焼結では熱膨張係数に大きな差が現れている。これは窒素中焼結の試料は熱膨張測定において180°C付近から伸び量が小さくなつた後、温度上昇と共に再び回復するが、相対的に600°Cにおける伸び量が小さくなることによる。しかし、CaTiO<sub>3</sub>が10mol%以上になると、CaTiO<sub>3</sub>量の増加と共に直線的に減少しており、変態に伴う伸び量が小さくなるという現象が消失していることがわかる。CaTiO<sub>3</sub>が80mol%以上になるとCaTiO<sub>3</sub>の熱膨張係数に接近し、漸近状態となる。

## 【0007】

【表1】

試料番号	複合体の種類	組成(mol%)			熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	備考及び焼結体 クラックの有無
		LaO <sub>3</sub> /2	CoO	NiO		
1	LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	50	40	10	202	有
2	LaCo <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	50	30	20	176	有
3	LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	50	25	25	160	有
4	LaCo <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>	50	20	30	—	多発、測定不可
5	LaNiO <sub>3</sub>	50	—	50	—	多発、測定不可
6	80(LaCoO <sub>3</sub> ) -20(CoNiO <sub>2</sub> )	40	50	10	213	
7	60(LaCoO <sub>3</sub> ) -40(CoNiO <sub>2</sub> )	30	50	20	195	
8	50(LaCoO <sub>3</sub> ) -50(CoNiO <sub>2</sub> )	25	50	25	187	
9	40(LaCoO <sub>3</sub> ) -60(CoNiO <sub>2</sub> )	20	50	30	180	
10	10(LaCoO <sub>3</sub> ) -90(CoNiO <sub>2</sub> )	5	50	45	160	
11	5(LaCoO <sub>3</sub> ) -95(CoNiO <sub>2</sub> )	2.5	50	47.5	148	
12	90(LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ) -10(CoNiO <sub>2</sub> )	45	27.5	27.5	163	この間5組成の 試料作製 図 参照
13	10(LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ) -90(CoNiO <sub>2</sub> )	5	47.5	47.5	154	

## 【0008】

【表2】

試料番号	複合体の種類	組成(mol%)			熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	備考及び焼結体 クラックの有無
		LaO <sub>3</sub> /2	CoO	NiO		
14	90(LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> ) -10(CoNiO <sub>2</sub> )	45	32	23	170	
15	50(LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> ) -50(CoNiO <sub>2</sub> )	25	40	35	162	
16	10(LaCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> ) -90(CoNiO <sub>2</sub> )	5	48	47	154	
17	40(LaCoO <sub>3</sub> ) -60(Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>1.5</sub> O <sub>2</sub> )	20	35	45	181	
18	30(LaCoO <sub>3</sub> ) -70(Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>1.5</sub> O <sub>2</sub> )	15	32.5	52.5	166	有
19	CoNiO <sub>2</sub>	50	50	147		

## 【0009】

【発明の効果】本発明によれば、これまで開発されてい

なかつた熱膨張係数150×10<sup>-7</sup>/°C以上を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料を提供することができ、高熱膨張を

示すセンダスト(Fe-Al-Si系合金)等の磁性薄膜の透磁率が向上し、磁気ヘッドの高記録密度化が可能となる。さらに、本発明においては、 $110 \sim 200 \times 10^{-7}/\text{°C}$ の広範囲に渡る各種熱膨張係数を持つ基板材料を提供できるため、多くの磁性薄膜材料に対応可能とし、磁気ヘッドの開発に寄与すること多大である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1はLa<sub>0.5</sub>-CoO系の熱膨張係数の組成依存性を示す図。

【図2】図2はCaO-La<sub>0.5</sub>-CoO系においてLa<sub>0.5</sub>量一定とした時の熱膨張係数の組成依存性を示す図。

【図3】図3はCaO-La<sub>0.5</sub>-CoO系においてCoO量一定とし

た時の熱膨張係数の変化を示す図。

【図4】図4はSrO-La<sub>0.5</sub>-CoO系においてLa<sub>0.5</sub>量一定とした時の熱膨張係数の変化を示す図。

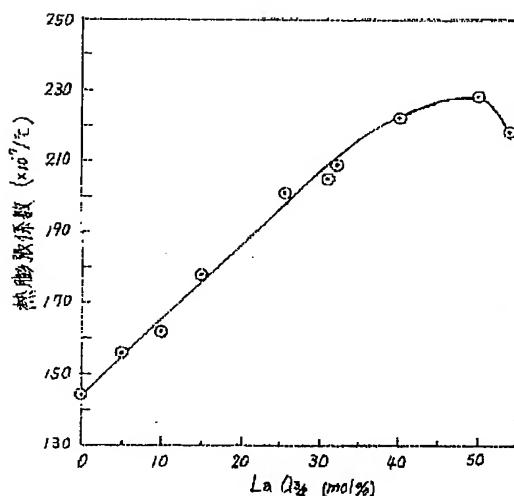
【図5】図5はSrO-La<sub>0.5</sub>-CoO系においてCoO量一定とした時の熱膨張係数の変化を示す図。

【図6】図6は岩塩相CoNiO<sub>2</sub>との複合体の熱膨張係数を示す図。

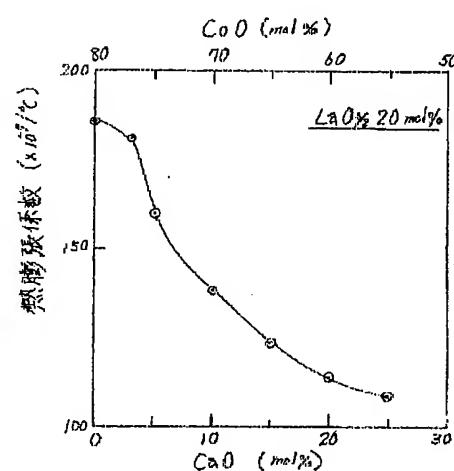
【図7】図7はLa<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>-CoNiO<sub>2</sub>複合体の熱膨張係数を示す図。

【図8】図8はLaCoO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>複合体の熱膨張係数を示す図。

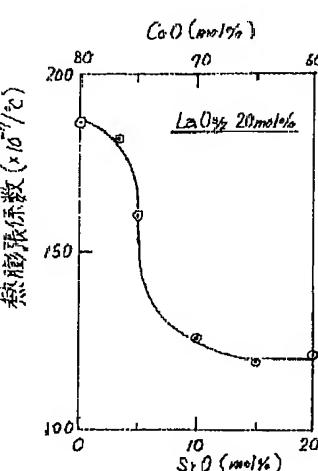
【図1】



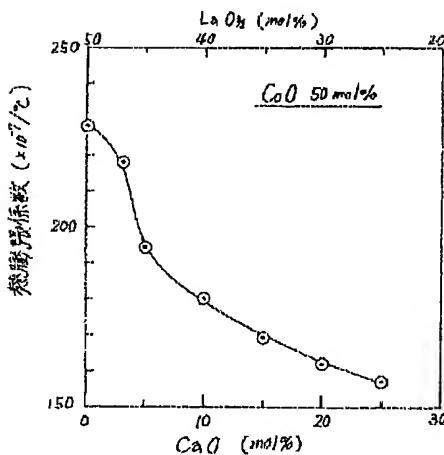
【図2】



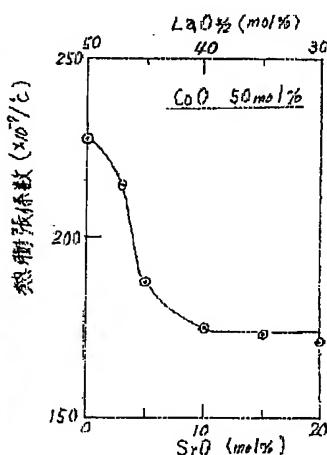
【図4】



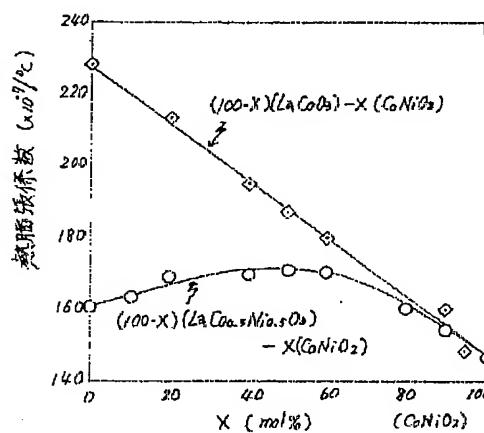
【図3】



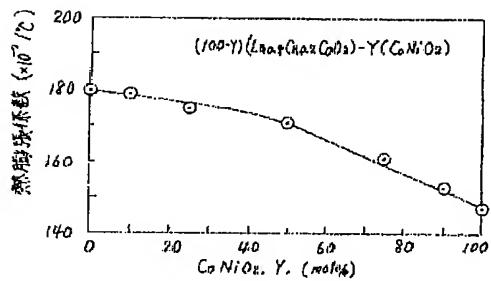
【図5】



【図6】



【図 7】



【図 8】

